

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ

М.Г.Первова, В.Е.Кириченко, К.И.Пашкевич  
Институт органического синтеза УрО РАН,  
620219, Екатеринбург, ГСП-147, С.Ковалевской, 20

Методом хромато-масс-спектрометрии идентифицированы летучие галогенсодержащие соединения в питьевой воде г. Екатеринбурга. Основными компонентами являются хлороформ, дихлорметан, трихлорэтилен, дихлорацетонитрил, дихлорацетон, трихлорацетон, трихлорнитрометан, дихлорйодметан. Проведено сравнение метрологических характеристик (пределы определения, показатели погрешности) методик определения тригалогенметанов и тетрахлорметана в воде путем жидкостной микроэкстракции пентаном и статического анализа равновесной парогазовой фазы и показаны преимущества и недостатки каждого из них.

Первова Марина Геннадьевна – аспирантка Института органического синтеза УрО РАН. Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений. Автор 10 публикаций.

Кириченко Валентина Евгеньевна – старший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук. Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений. Автор более 130 публикаций.

Пашкевич Казимир Иосифович – заведующий лабораторией химии элементоорганических соединений Института органического синтеза УрО РАН, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: органическая химия функциональных фторированных соединений.

Автор более 500 публикаций.

Контроль качества питьевой воды согласно нормам СанПиН [1,2] требует определения содержания летучих галогенорганических соединений (ЛГС) вследствие их широкого распространения, устойчивости и токсичности. Показано канцерогенное и тератогенное действие ЛГС. Хлороформ, тетрахлорметан, дихлорэтан, три- и тетрахлорэтилены используются как растворители, чистящие и обезжиривающие средства и попадают со стоками в поверхностные и подземные воды, а затем и в питьевую воду. Соединения присутствуют во всех типах вод - водопроводной, сточной, поверхностной и других природных водах, дождевой и талой воде. Однако основным источником загрязнения питьевой воды ЛГС является дезинфекция воды хлорированием [3-5]. Многими исследованиями показано, что при

этом образуется смесь галогенсодержащих соединений, более 100 из них идентифицированы [5-7]. Качественный и количественный состав ЛГС зависит от качества исходной природной воды и количества и природы хлорирующих агентов [4, 5]. Однако свыше 80 % составляют тригалогенметаны (ТГМ): трихлорметан ( $\text{CHCl}_3$ ), бромдихлорметан ( $\text{CHBrCl}_2$ ), дибромхлорметан ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ), трибромметан ( $\text{CHBr}_3$ ) и тетрахлорметан ( $\text{CCl}_4$ ), причем содержание  $\text{CHCl}_3$  достигает 90-95 % суммы ТГМ [4]. Содержание ТГМ нормируется. Всемирная организация здравоохранения [8] устанавливает предельную концентрацию каждого ТГМ, равную 0.03 мг/л, а суммарную - 0.1 мг/л. В России ПДК составляют [1,2]: 0.2; 0.06; 0.1; 0.1 и 0.002 мг/л для  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBr}_3$  и  $\text{CCl}_4$  соответственно. Для 1,1-дихлорэтилена

( $C_2H_2Cl_2$ ) и 1,2-дихлорэтана ( $C_2H_4Cl_2$ ) ПДК равен 0.03 мг/л, трихлорэтилена ( $C_2HCl_3$ ) - 0.07 мг/л, тетрахлорэтилена ( $C_2Cl_4$ ) - 0.04 мг/л.

Проблему анализа ЛГС в питьевой воде можно рассматривать в двух аспектах: идентификация и установление концентрации нормируемых компонентов с определенной погрешностью или установление качественного и количественного состава примесей, характеризующих конкретную питьевую воду. В последнем случае значения ПДК для идентифицированных соединений могут быть вообще не установлены.

Определение ЛГС проводят методами газожидкостной хроматографии (ГХ), преимущественно используя пламенно-ионизационный (ПИД), электрозахватный (ЭЗД), масс-спектрометрический (МСД) детекторы. Наиболее популярен ЭЗД - селективный и высокочувствительный по отношению к ЛГС. Однако идентификацию и количественные расчеты следует проводить с использованием стандартных или заведомых образцов, поскольку отклики ЭЗД сильно зависят от структуры соединений и их трудно предсказать. Применение ПИД ограничено его пониженной чувствительностью к полигалогенированным соединениям. Идентификацию компонентов, установление качественного состава ЛГС, образующихся при хлорировании, следует проводить с МСД.

В методиках анализа вод на содержание ЛГС и не содержащих галогенов летучих органических соединений (ЛОС) используют прямой ввод водных проб на капиллярную колонку, различные варианты статического и динамического анализа равновесной паровой фазы (ПФА), традиционную жидкостную экстракцию (ЖЭ). Обсуждены преимущества и недостатки методов [5-7, 9]. До сих пор наиболее доступными, малотрудоемкими и относительно недорогими при проведении рутинных анализов остаются методики, включающие статический ПФА [9] или ЖЭ [6].

Цель данной работы состояла в установлении состава галогенсодержащих соединений в питьевой водопроводной воде г. Екатеринбурга, в оценке возможностей применения методик ПФА и ЖЭ с ЭЗД для контроля качественного и количественного состава примесей ЛГС.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приборы.** А. Хроматограф "Цвет-550М" с ЭЗД ( $^{63}Ni$ ), с набивной стеклянной колонкой (3 м x 1.5 мм), заполненной Хроматоном NAW-HMDS (0.16-0.20 мм) с 10% НФ SE-30 и колонкой (3 м x 3.0 мм), заполненной Хроматоном NAW (0.20-0.25 мм) с

15 % НФ DC-550. Газ-носитель - аргон, расход 30 мл/мин. Температура колонок 60-120°C, испарителя - 150°C, детектора 300°C. Ввод 2 мкл.

**Б.** Хромато-масс-спектрометр фирмы "Fisons" с детектором MD 800 в условиях электронной ионизации, снабженный системой обработки данных и библиотекой масс-спектров. Кварцевая капиллярная колонка HP-5 (25 м x 0.25 мм). Температуру колонки программировали от 40°C (выдержка 3 мин) со скоростью 10 град/мин до 220°C (выдержка 10 мин). Газ-носитель - гелий, деление потока 1:20. Ввод 1-3 мкл. Записывали хроматограмму по полному ионному току при сканировании в диапазоне масс 20-400 а.е.м.

**Градуировочные растворы.** Градуировочные растворы готовили с использованием ГСО состава растворов  $CHCl_3$  (ГСО № 6582-93) и  $CCl_4$  (ГСО № 7277-96) в этаноле, растворов  $CHBrCl_2$  (ГСО № 7393-97),  $CHBr_2Cl$  (ГСО № 7394-97) и  $CHBr_3$  (ГСО № 7392-97) в метаноле с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>. Вначале готовили исходные растворы ЛГС в метаноле методом последовательного разбавления. Градуировочные водные растворы ЛГС готовили в мерных колбах путем внесения исходных растворов в проверенную, не содержащую ЛГС, воду.

Градуировку приборов и анализ реальных вод проводили идентичным образом.

**Методика с использованием ЖЭ.** В мерные колбы на 250 см<sup>3</sup> помещают по 230 см<sup>3</sup> градуировочных водных растворов, приливают по 2.5 см<sup>3</sup> проверенного пентана пипеткой на 5.0 см<sup>3</sup>, закрывают пробкой и встряхивают 2 раза по 2 мин. Доливают градуировочным водным раствором до метки. Закрывают и встряхивают 30 с. После разделения фаз анализируют аликвоту пентанового слоя.

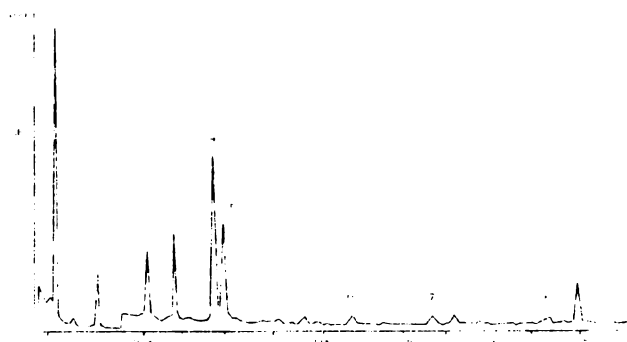
**Методика с использованием ПФА.** Фазовое равновесие устанавливали в стандартных медицинских флаконах вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Флаконы закрывали резиновой мембраной с фторопластовой прокладкой и заворачивали крышкой с отверстием для прокалывания шприцем для отбора газовых проб. Во флаконы помещали по 25 см<sup>3</sup> анализируемой воды, термостатировали 30 мин при 40°C и вводили 1 мл равновесной парогазовой смеси.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Идентификация галогенсодержащих примесей.** Идентификацию примесей методами ГХ-ЭЗД и ГХ-ПИД проводили по временам удерживания, полученным с использованием ГСО растворов ЛГС или очищенных и проверенных органических реактивов.

При анализе водопроводной воды г. Екатеринбурга, поступающей с Западно-фильтровальной станции (ЗФС), методом ЖЭ и ГХ-ЭЗД в экстрактах присутствовали пики неидентифицированных соединений. Самый эффективный способ идентификации - хромато-масс-спектрометрия (ХМС). Метод требует предварительного концентрирования примесей. Для концентрирования авторы разработали методику, заключающуюся в отгонке ЛГС с паром, последующей экстракции пентаном или хлористым метиленом и мягком концентрировании экстрактов. Обработывалось до 10 л воды, объем конечного экстракта составлял 50-100 мкл. Параллельно проводили холостые опыты и проверку чистоты экстрагентов. Показано, что состав ЛГС в отгонах аналогичен составу примесей в исходной воде. Степень концентрирования достигала  $10^3$ .

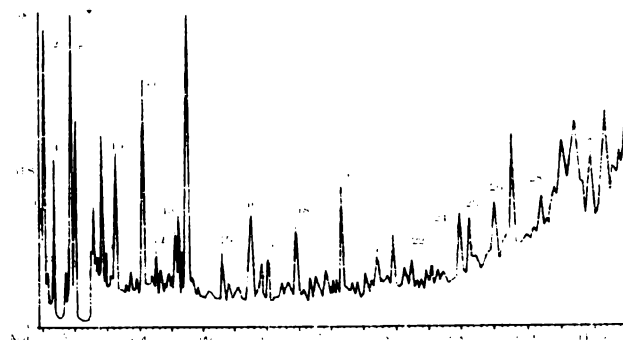
При идентификации примесей ХМС (усл. В) ввод аликвот проб осуществляли в режимах с делением потока и без деления потока. В первом случае идентифицировали соединения, присутствующие в экстрактах проб воды в относительно высоких концентрациях (рис. 1). Во втором случае идентифицировали менее летучие соединения, присутствующие в концентрациях на один-два порядка более низких.



**Рис. 1.** Хроматограмма экстракта водопроводной воды (декабрь 1998 г.), ввод 1 мкл в режиме деления потока 1:20. Условие Б:  
1 -  $\text{CHCl}_3$ ; 2 -  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ; 3 -  $\text{CHBrCl}_2$ ; 4 -  $\text{CHCl}_2\text{CN}$ ; 5 -  $\text{CHCl}_2\text{COCH}_3$ ; 6 -  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ ; 7 -  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ; 8 -  $\text{CHCl}_2\text{I}$ ; 9 -  $\text{CCl}_3\text{COCH}_3$

На рис. 2 приведена хроматограмма, полученная при ХМС исследовании экстрактов, а в табл. 1 дан список идентифицированных ЛГС. При идентификации примесей ГХ-МС анализировали совпадение библиотечных масс-спектров и масс-спектров примесей, а также времен удерживания примесей и имеющихся в распоряжении индивидуальных веществ. В экстрактах проб водопроводной воды наряду с ЛГС присутствуют и

нехлорированные ЛОС, главным образом, алкены, кетоны и альдегиды. В данном сообщении мы не будем обсуждать присутствие этих соединений.



**Рис. 2.** Хроматограмма экстракта водопроводной воды (декабрь 1998 г.), ввод 3 мкл в режиме без деления потока - 1 мин. Условие Б.

- 1 -  $\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$ ; 2 -  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ; 3 -  $\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$ ; 4 -  $\text{CHBrCl}_2$ ;  
5 -  $\text{CHCl}_2\text{CN}$ ; 6 -  $\text{CHCl}_2\text{COCH}_3$ ; 7 -  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ; 8 -  $\text{C}_8\text{H}_5\text{CH}_3$ ;  
9 -  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ ; 10 -  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ ; 11 -  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$ ;  
12 -  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ; 13 -  $\text{CHCl}_2\text{I}$ ; 14 -  $\text{CCl}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ;  
15 -  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ; 16 - *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CHBr}_2$ ; 17 -  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$ ;  
18 -  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ; 19 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ; 20 -  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ; 21 -  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{CHO}$ ;  
22 -  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ; 23 -  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ; 24 -  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CN}$ ; 25 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_4$ ;  
26 -  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_4$ ; 27 -  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CHO}$ ; 28 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; 29 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ;  
30 -  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OH}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ; 31 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$

При идентификации соединений, не имеющих в нашем распоряжении, анализировали наличие в масс-спектре всех пиков ионов, имеющих в библиотечном масс-спектре, и их относительную интенсивность. Учитывали соответствие порядка удерживания компонентов литературным данным. Учитывали также опубликованные материалы по качественному составу галогенсодержащих примесей, образующихся при хлорировании воды, в частности [10, 11].

В данных условиях совместно выходили ряд соединений, например тетрахлорметан и бензол, тетрахлорэтилен и дибромхлорметан, *o*-ксилол и трибромметан. На насадочных колонках возможность совместного элюирования компонентов возрастает, что может приводить к ошибочной идентификации или количественной оценке примесей.

В исследуемой воде в более высоких концентрациях присутствовали хлороформ, бромдихлорметан, тетрахлорэтан, дихлорацетонитрил, дихлорацетон, трихлорацетон, трихлорнитрометан, дихлорйодметан. Содержание трихлорэтилена заметно варьировалось в зависимости от даты анализа. Наличие таких контролируемых ЛГС, как дибромхлорметан, трибромметан, тетрахлорэтилен, показано методом ХМС в воде с ЗФС в концентрациях на 2-3 порядка более низких, чем вышеприведенные соединения.

Таблица 1

Идентификация галогенсодержащих примесей в воде методом хромато-масс-спектрометрии

Вещество	Химическая формула	Время удерживания, мин	Относительная площадь пика		Базовый ион
			по полному ионному току	по базовому иону	
Трихлорметан	$\text{CHCl}_3$	1.90	28000	9300	83
Тетрахлорметан	$\text{CCl}_4$	2.15	-	28	117
Трихлорэтилен	$\text{C}_2\text{HCl}_3$	2.52	1710	226	95
Бромдихлорметан	$\text{CHBrCl}_2$	2.68	1100	294	83
Дихлорацетонитрил	$\text{CHCl}_2\text{CN}$	2.93	3130	780	74
1,1-Дихлорацетон	$\text{CHCl}_2\text{COCH}_3$	3.00	1500	960	43
(1,1-Дихлорэтил)-метинкетон	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COCH}_3$	3.28	41	33	43
2-Хлор-3-метилбутен	$\text{CH}_3(\text{Cl})\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	3.47	28	8	69
Трихлорнитрометан	$\text{CCl}_3\text{NO}_2$	3.63	182	26	117
Дибромхлорметан	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	4.04		5	129
Тетрахлорэтилен	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	4.04		2	166
Дихлорйодметан	$\text{CHCl}_2\text{I}$	4.59	76	22	83
1,1,1-Трихлорацетон	$\text{CCl}_3\text{COCH}_3$	4.77	880	434	43
Хлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	4.83	7	2	112
Трибромметан	$\text{CHBr}_3$	5.74	-	2	173
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	6.35	200	46	83
1,3-Дихлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	7.93	-	4	146
1,4-Дихлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	8.13	29	3	146
1,2-Дихлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	8.44	22	2.5	146
Тетрахлорбутадиены	$\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_4$	9.12	57	2.2	192
	$\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_4$	9.50	-	1.6	192
Трихлорбензолы	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	10.20	-	2	180
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	10.96	98	12	180
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	11.48	38	3	180
Гексахлорбутадиен	$\text{C}_4\text{Cl}_6$	11.48	38	4	225
Тетрахлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	13.22	-	4	216
	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	13.26	-	3	216
	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	13.96	-	6	216

Хромато-масс-спектрометрическое исследование экстрактов проб водопроводной воды с ЗФС предпринималось нами в 1992 и 1995 г. Оказалось, что качественный состав примесей аналогичен. Наиболее существенными вредными компонентами являются хлороформ, бромдихлорметан, тетрачлорэтан, трихлорацетонитрил, ди- и трихлорацетоны, трихлорнитрометан, дихлорйодметан. Последние пять соединений могут быть определены только с помощью ХМС, поскольку образцы этих реактивов недоступны.

**Оценка метрологических характеристик методики выполнения измерений (МВИ) со-**

**держания ТГМ в воде.** К настоящему времени в стране аттестованы три методики выполнения измерений массовой концентрации ЛГС с использованием ПФА. В одном случае используют ручной ввод 2 мл пробы при детектировании ПИД [12], в другом - устройство дозирования равновесного пара, изготовленное разработчиками г. Дзержинска, и детектирование ЭЗД [13], в третьем - импортное оборудование, включающее автоматический пробоотборник и ЭЗД [14]. МВИ имеют аналогичные пределы определения. Преимуществами ПФА являются селективный переход в газовую фазу только летучих соединений и ис-

ключение нелетучих компонентов загрязненных вод, возможность использования неселективного ПИД. Недостатками метода являются продолжительное время установления равновесия, соблюдение строго стандартизованных условий при ручном вводе проб, необходимость приобретения соответствующего оборудования. В недавно опубликованной статье Витенберга с соавторами [9] рассмотрены факторы, влияющие на чувствительность и точность результатов при ПФА, и рекомендован вариант с пневматическим дозированием проб при комнатной температуре.

Для метода ЖЭ характерны быстрота, воспроизводимость, простое и недорогое оборудование. Высокие коэффициенты распределения неполярных ЛГС между водой и органическими растворителями позволяют использовать минимальное количество растворителя. Основное ограничение - наличие чистых, не содержащих ЛГС растворителей. Как показывает опыт, нежелательно долгое хранение растворителей, контакт с загрязненной ЛГС воздушной средой. Метод ЖЭ наиболее эффективно сочетается с ГХ-ЭЗД для определения полигалогенированных соединений, в т.ч. ТГМ, но мало подходит для определения моно- и некоторых дигалогенметанов, к которым ЭЗД не обладает высоким откликом.

Мы оценивали метрологические показатели двух методик определения ТГМ и  $\text{CCl}_4$  - статический анализ равновесной паровой фазы (ПФА) при дозировании газовым шприцем и жидкостную экстракцию (ЖЭ). Эти методики могут быть воспроизведены в любой лаборатории, имеющей газовый хроматограф с ЭЗД.

В качестве ЛГС выбраны  $\text{CCl}_4$  и ТГМ ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBr}_3$ ).

Количественное определение проводили по методу абсолютной градуировки. Градуировка приборов в обоих случаях проводилась с использованием градуировочных растворов ЛГС в воде с концентрацией 0,1-40 мкг/л. Краткое описание методики дано в экспериментальной части. Градуировочные зависимости определены по результатам 4 параллельных определений для 5-7 градуировочных растворов. Рассчитаны коэффициенты градуировочной зависимости, погрешность их определения и пределы определения [15, 16]. Погрешности установления градуировочных зависимостей составляют 8-15%. Установлено, что пределы определения обеих методик с указанными погрешностями сопоставимы и составляют 1-2 мкг/л для ТГМ (за исключением  $\text{CHBr}_3$ ) и 0,1 мкг/л для  $\text{CCl}_4$  (табл. 2.3).

Таблица 2

Метрологические характеристики методики с использованием ЖЭ

Соединение	Предел определения, мкг/л	Случайная составляющая погрешности, %	Неисключенная систематическая составляющая погрешности, %	Граница относительной погрешности, %
$\text{CHCl}_3$	1,8	6,2	2,6	13,5
$\text{CHBrCl}_2$	0,8	5,3	2,6	11,8
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	1,0	5,4	2,6	12,4
$\text{CHBr}_3$	1,0	3,9	2,3	9,0
$\text{CCl}_4$	0,3	4,6	3,2	11,2

Таблица 3

Метрологические характеристики методики с использованием ПФА

Соединение	Предел определения, мкг/л	Случайная составляющая погрешности, %	Неисключенная систематическая составляющая погрешности, %	Граница относительной погрешности, %
$\text{CHCl}_3$	1,0	3,0	2,0	7,3
$\text{CHBrCl}_2$	0,8	3,2	2,1	7,6
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	0,9	6,3	2,8	14,0
$\text{CCl}_4$	0,2	5,0	3,1	12,0

Метод ПФА не обладает достаточной чувствительностью для определения  $\text{CHBr}_3$  в диапазоне концентраций в воде 0,5 – 20 мкг/л вследствие низкого коэффициента распределения. Он не

может быть рекомендован для анализа реальных вод, содержание  $\text{CHBr}_3$  в которых обычно не превышает 3 мкг/л [3].

Для расчета характеристик погрешности результатов [17] приготовлены модельные водные растворы – образцы для контроля на основе ГСО состава растворов ТГМ и  $\text{CCl}_4$ . Рассчитаны погрешности аттестованного значения концентрации в диапазоне 1-100 мкг/л для ТГМ и 0.1-5 мкг/л для  $\text{CCl}_4$ . Погрешности приготовления составили 4-5 % для всех растворов. Расчет составляющих погрешности выполнен при концентрациях ЛГС в образцах для контроля, равных:  $\text{CHCl}_3$  – 20 мкг/л,  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBr}_3$  – 5 мкг/л,  $\text{CCl}_4$  – 1 мкг/л. Выбранные концентрации близки к реально встречающимся. Расчеты показали, что систематическая составляющая погрешности (математическое ожидание) незначима на фоне случайной составляющей. Рассчитаны случайная составляющая и неисключенная систематическая составляющая погрешности и суммарная погрешность результатов анализа [17]. Полученные данные приведены в табл. 2.3.

Полученные значения вполне удовлетворяют требованиям к определению указанных ЛГС на уровне 0.1-1 ПДК. Методика с использованием экстракции выполняется легко и просто. Анализ паровой фазы при ручном вводе требует тщательности выполнения всех операций. Термостатиро-

вание следует проводить при температуре, не превышающей 40°C. При повышении температуры увеличивается концентрация ЛГС в газовой фазе. Однако при 50-80°C при анализе проб воды с ЗФС имело место завышение содержания  $\text{CHCl}_3$ . Это может быть связано с ращеплением при повышенных температурах предшественников  $\text{CHCl}_3$ , в частности трихлорацетона, трихлоруксусной кислоты. Подобные факты обсуждены в литературе [18].

Анализ питьевой воды г. Екатеринбурга показал, что в период с сентября 1998 г. по январь 1999 г. в воде с ЗФС содержание  $\text{CHCl}_3$  составляло от 60 до 25 мкг/л, содержание  $\text{CHBrCl}_2$  – около 3 мкг/л,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  и  $\text{CHBr}_3$  не обнаруживались. В воде, поступающей с Изоплита, в декабре 1998 г. содержание  $\text{CHCl}_3$  – 40 мкг/л,  $\text{CHBrCl}_2$  – 10 мкг/л,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  – около 1.5 мкг/л.

Таким образом, содержание нормируемых ЛГС в питьевой воде г. Екатеринбурга не превышало установленных ПДК, однако для выявления влияния хлорирования на качество питьевой воды необходимы более глубокие исследования, сочетающие специальную подготовку образцов и хромато-масс-спектрометрический анализ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. СанПин 2.1.4.559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1996. 111 с.
2. Панева В.И. Метрологическое обеспечение системы сертификации в области питьевой воды// Аналитика и контроль. 1997. № 2. С.19.
3. Летучие галогенорганические загрязнения питьевых вод, образующихся при водоподготовке /Гюнтер Л.И., Алексеева Л.П., Петрановская М.С., Паскуцкая Л.Н., Драгинский В.Л., Хромченко Я.Л.// Химия и технол. воды. 1985. Т. 7, № 5. С.59.
4. Славинская Г.В. Влияние хлорирования на качество питьевой воды// Химия и технол. воды. 1991. Т.13, № 11. С.1013.
5. Вырясов М.В., Никитин Ю.С. Определение низших галогенуглеводородов в водах методом газовой хроматографии// Вестник Московского университета. 1988. Т. 29, № 2. С.190.
6. Nicholson B.C., Bursill D.B., Couche D.J. Rapid method for the analysis of trihalomethanes in water// J.Chromatogr. 1985. V. 325, № 1. P. 221.
7. Biziuk M., Przyjazny A. Methods of isolation and determination of volatile organohalogen compounds in natural and treated waters// J.Chromatogr. A. 1996. V.733. P. 417.
8. Руководство по контролю качества питьевой воды. Женева: ВОЗ, 1986.
9. Определение летучих галогенированных углеводородов в питьевой воде методом статического парового газохроматографического анализа/ Витенберг А.Г., Калмановский В.И., Косткина М.И., Бранцева Т.А., Новикайте Н.В.// Ж. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 2. С.187.
10. Stevens A.A., Moore L.A., Miltner R.J. Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-products// J.Am.Water Works Assoc. 1989. V.81, № 8. P.54.
11. The occurrence of disinfection by-products in drinking water. Krasner S.W., McGuire M.J., Jacangelo J.G., Patania N.L., Reagen K.M., Aieta E.M.// J. Am.Water Works Assoc. 1989. V.81, № 8. P.41.
12. РД 52.24.137-93. Газохроматографическое определение летучих хлорзамещенных углеводородов в водах: Методические указания. Ростов-на-Дону. 1993. 19 с.
13. ПНД Ф 14.1:2:4.10-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации летучих хлорированных углеводородов в питьевых, хозяйственно-бытовых и поверхностных водах методом газожидкостной хроматографии. М.: 1995. 25 с.
14. ПНД Ф 14.1.71-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации летучих галогенорга-

нических соединений в сточных водах методом газожидкостной хроматографии. М.: 1996. 14 с.

15. МИ 137-77. Методика по нормированию метрологических характеристик, градуировке, проверке хроматографических приборов универсального назначения и оценке точности результатов хроматографических измерений. М.: Издательство стандартов, 1978. 18 с.

16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руко-

водство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 301-318.

17. МИ 2336-95. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания. Екатеринбург, 1995. 45 с.

18. Cammonn K., Huebner K. False results in headspace-gas chromatographic analysis of trehalomethanes in swimming pool water due to elevated headspace temperatures// J. Chromatogr. 1993. V.648, № 1. P. 294.

\* \* \* \* \*

### **Уважаемые коллеги!**

#### **НПО "Аналитика и контроль" предлагает сертифицированные методики выполнения измерений (МВИ):**

1. Массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод нефелометрическим методом (диапазон измерений от 1,0 мг/дм<sup>3</sup> до 20 мг/дм<sup>3</sup> вкл.);
2. Массовых долей меди, хрома, цинка, никеля и свинца в пробах почв атомно-абсорбционным методом (диапазон измерений: Cu от 50 мг/дм<sup>3</sup> до 1500 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Cr от 150 мг/дм<sup>3</sup> до 550 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Zn от 100 мг/дм<sup>3</sup> до 2000 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Ni от 20 мг/дм<sup>3</sup> до 300 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Pb от 10 мг/дм<sup>3</sup> до 1500 мг/дм<sup>3</sup> вкл.);
3. Валового содержания кадмия и подвижных форм никеля, меди и цинка в пробах почв атомно-абсорбционным методом (диапазон измерений: Cu от 1.0 мг/дм<sup>3</sup> до 350 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Zn от 10 мг/дм<sup>3</sup> до 450 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Ni от 2.0 мг/дм<sup>3</sup> до 15 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Cd от 0.2 мг/дм<sup>3</sup> до 8.0 мг/дм<sup>3</sup> вкл.);
4. Массовой концентрации нитрат-ионов в пробах природных и сточных вод потенциометрическим методом (диапазон измерений от 0,62 мг/дм<sup>3</sup> до 620 мг/дм<sup>3</sup> вкл.);
5. Массовой концентрации аммоний-ионов в пробах сточных вод фотометрическим методом (диапазон измерений: от 0,1 мг/дм<sup>3</sup> до 100 мг/дм<sup>3</sup> вкл.);
6. Массовых концентраций меди, хрома, марганца, никеля, цинка, кобальта и кадмия в пробах природных и сточных вод атомно-абсорбционным методом (диапазон измерений: Cu от 0.001 мг/дм<sup>3</sup> до 0.01 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Cr от 0.0005 мг/дм<sup>3</sup> до 0.01 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Mn от 0.001 мг/дм<sup>3</sup> до 0.05 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Ni от 0.005 мг/дм<sup>3</sup> до 0.05 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Zn от 0.001 мг/дм<sup>3</sup> до 0.05 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Co от 0.005 мг/дм<sup>3</sup> до 0.05 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Cd от 0.0005 мг/дм<sup>3</sup> до 0.01 мг/дм<sup>3</sup> вкл.);
7. Массовых концентраций никеля, меди, хрома, кобальта, свинца, магния, олова, калия, марганца, кадмия, железа и кальция в пробах сточных вод атомно-абсорбционным методом (диапазон измерений: Ni от 0.05 мг/дм<sup>3</sup> до 50 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Cu от 0.05 мг/дм<sup>3</sup> до 50 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Cr от 0.05 мг/дм<sup>3</sup> до 50 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Co от 0.1 мг/дм<sup>3</sup> до 50 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Pb от 0.5 мг/дм<sup>3</sup> до 100 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Mg от 0.1 мг/дм<sup>3</sup> до 100 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Sn от 1.0 мг/дм<sup>3</sup> до 100 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Mn от 0.05 мг/дм<sup>3</sup> до 10 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Cd от 0.05 мг/дм<sup>3</sup> до 5.0 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Fe от 0.1 мг/дм<sup>3</sup> до 100 мг/дм<sup>3</sup> вкл., Ca от 5 мг/дм<sup>3</sup> до 1000 мг/дм<sup>3</sup> вкл., K от 5 мг/дм<sup>3</sup> до 1000 мг/дм<sup>3</sup> вкл.);
8. Массовой концентрации фторид-ионов в пробах сточных вод, поглотительных растворов и водно-спиртовых вытяжек с фильтров потенциометрическим методом (диапазон измерений от 0.019 мг/дм<sup>3</sup> до 190 мг/дм<sup>3</sup> вкл.).

**Все методики аттестованы в соответствии с ГОСТ-8.563-96. Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов разработки МВИ.**

*По поводу приобретения методик обращаться по адресу:  
Екатеринбург, 620078, п/о 78, а/я 308.  
Тел: (3432) 75-45-05, 75-93-95*